

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
L'ACTION DE L'AMMONIAQUE
ET DE QUELQUES
COMPOSÉS AMINÉS
SUR LE
CALOMEL

THÈSE
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 1931

PAR

RAYMOND VOYNNET

PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

JURY { MM. BOUGAULT, *Président.*
HÉRISSEY, *Professeur.*
FLEURY, *Agrégé.*

PARIS

SOCIÉTÉ DE L'IMPRIMERIE NOUVELLE
77, AVENUE D'ITALIE, 77

1931

UNIVERSITÉ DE PARIS

FACULTÉ DE PHARMACIE

Année 1930-1931

N° 23

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE
DE
L'ACTION DE L'AMMONIAQUE
ET DE QUELQUES
COMPOSÉS AMINÉS
SUR LE
CALOMEL

THÈSE
POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE
DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS
(PHARMACIE)

présentée et soutenue le 1931

PAR

RAYMOND VOYNNET

PHARMACIEN DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS

JURY { MM. BOUGAULT, *Président.*
HÉRISSEY, *Professeur.*
FLEURY, *Agrégé.*

PARIS
SOCIÉTÉ DE L'IMPRIMERIE NOUVELLE
77, AVENUE D'ITALIE, 77

1931

PERSONNEL DE LA FACULTÉ DE PHARMACIE

ADMINISTRATION

MM. RADAIS, DOYEN, O. *, O l.
 PERROT, ASSESSEUR, O. *, O l.
 G. DURSENT, SECRÉTAIRE, *, O l.

PROFESSEURS

MM. RADAIS, O. *, O l.	Cryptogamie et Microbiologie.
BÉHAL, Membre de l'Institut G. O. *,	Chimie organique.
PERROT, O. *, O l.	Histoire naturelle des Médica- ments.
COUTIÈRE, O. *, O l.	Zoologie.
LEBEAU, O. *, O l.	Pharmacie chimique.
GUERBET, *, O l.	Toxicologie.
BOUGAULT, *, O l.	Chimie analytique.
GORIS, *, O l.	Pharmacie galénique.
GUÉRIN, *, O l.	Botanique générale.
TASSYLY, *, O l.	Physique.
DAMIENS, *, O l.	Chimie minérale.
HÉRISSEY, O. *, O l.	Chimie biologique.
SOMMELET, *, O l.	Hydrologie et Hygiène.
Lutz, *, O l.	} Professeurs sans chaire.
LAUNOY, O. *, O l.	

Professeurs honoraires : MM. A. VILLIERS, *, O l. , GRIMBERT, *, O l.
 DÉLÉPINE, O. *, O l.

CHARGÉS DE COURS

MM. MARC HONNORAT, *, O l.	Législation et Déontologie phar- maceutiques.
LUTZ, *, O l.	Cryptogamie.
LAUNOY, O. *, O l.	Pharmacodynamie.
FABRE, O l.	Minéralogie.

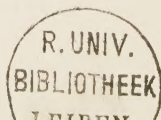
AGRÉGÉS EN EXERCICE

MM. DELABY, *, O l.	MM. MASCRÉ, O l.	MM. BEDEL, O l.
PICON, O l.	FLEURY, O l.	RÉGNIER, O l.
FABRE, O l.	BACH, O l.	

CHEFS DES TRAVAUX PRATIQUES

MM. BEDEL, O l., agrégé, chargé de T.P. de 1 ^{re} année.	Chimie générale.
FABRE, O l., et RÉGNIER, O l., agregés chargés des travaux de...	Chimie analytique.
SOUÈGES, O l.	Micrographie.
LEROUX, O l.	Physique.
DEVAL, O l.	Microbiologie.
DELABY *, O l., PICON, O l. et FLEURY, O l. agrégés, chargés des Travaux généraux de 4 ^e année.	

Bibliothécaire en Chef: M. BEAULIEUX, O l.



A MONSIEUR LE PROFESSEUR BOUGAULT

Hommage de respectueuse reconnaissance.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

A LA MÉMOIRE DE MON PÈRE

Mon premier maître

A MES PARENTS

MEIS ET AMICIS

Contribution à l'étude de l'ACTION DE L'AMMONIAQUE et de quelques COMPOSÉS AMINÉS sur le CALOMEL

INTRODUCTION

L'instabilité des sels mercuriels a de tout temps frappé le chimiste ; les remarques faites à ce sujet sont fort nombreuses.

L'étude du calomel, considérée sous ce rapport, est particulièrement justifiée par l'importance de sa place dans l'arsenal thérapeutique. Un autre intérêt, d'ordre toxicologique, s'attache à la connaissance de sa décomposition ; dans ses combinaisons chlorées le mercure se comporte différemment : à l'état de bichlorure sa solubilité lui confère une très grande toxicité, tandis que sous forme de protochlorure son insolubilité le rend presque inoffensif. Mais ce protochlorure est susceptible de se décomposer en donnant du sublimé ou un sel mercuriel soluble. Cette décomposition se traduit par une augmentation de la toxicité ; en outre elle se manifeste par une libération de mercure métallique produisant un noircissement du produit.

Les auteurs qui se sont occupés de la question n'ont pas, à notre connaissance, effectué de travail d'ensemble sur ce sujet, ce qui ne peut nous étonner, le nombre des facteurs physiques ou chimiques provoquant la décomposition du protochlorure de mercure étant très important.

Dans une note présentée à l'Académie de Médecine, Bou-

gault (1) souligne l'intérêt d'une telle étude, qui coordonnerait les remarques éparses faites sur ce sujet.

Telle est la tâche que nous nous sommes fixé, et, prenant quelques exemples, nous avons essayé de pénétrer plus intimement dans le mécanisme de ces réactions.

Nous avons ainsi divisé notre travail :

Dans une première partie et un premier chapitre nous avons passé en revue les principales notes publiées sur cette question.

Un second chapitre a été consacré à des essais qualitatifs que nous avons effectués.

Dans la seconde partie ont été exposés les essais quantitatifs que nous avons tentés sur :

L'ammoniaque et le chlorure d'ammonium ;

La benzylamine et le chlorhydrate de benzylamine ;

La diméthylaniline et le chlorhydrate de diméthylaniline ;

L'aniline et le chlorhydrate d'aniline ;

La pyridine ;

La novocaïne (chlorhydrate de paraaminobenzoate de diéthyl-aminoéthanol) ;

Le chlorhydrate de cocaïne.

Nous avons essayé, dans la dernière partie, de tirer les conclusions qui nous ont paru ressortir de nos observations.

Avant d'aborder l'exposé de ce travail nous tenons à remercier M. le Professeur Bougault pour l'accueil si bienveillant qu'il nous a toujours réservé ; nous lui en sommes vivement reconnaissant.

Nous remercions également M. le Professeur Hérissé et M. le Professeur agrégé Fleury, qui nous ont fait l'honneur de participer au jury de cette thèse.

Nos remerciements vont aussi à M. Cattelain, dont les connaissances bibliographiques nous ont été si précieuses.

(1) BOUGAULT (J.). Action de quelques bases organiques et de leur chlorhydrate sur le calomel, *Bull. Académie de Médecine*, 3^e série, t. 102, p. 234, 1929.

PREMIERE PARTIE

CHAPITRE PREMIER

L'action de l'ammoniac en solution aqueuse sur le protochlorure de mercure, bien connue, est devenue classique : si nous jetons de l'ammoniaque sur du calomel il se produit immédiatement une coloration noire : tel est le fait qui sert en analyse élémentaire à caractériser ce sel mercurieux. Les auteurs qui ont étudié cette réaction ne sont pas d'accord quant à son interprétation.

Barfoed (1), en 1889, admet que l'ammoniaque agit sur le protochlorure en formant un chloramidure mercurique mélangé à du mercure métallique.

En 1897 François (2) étudiant l'action de l'ammoniaque sur l'iodure mercurieux observe la séparation du mercure à l'état métallique et la formation de cristaux d'iodure de mercure ammoniacal, de formule $\text{HgI}_2 \cdot 2\text{NH}_3$. Le calomel serait décomposé de façon analogue. L'auteur souligne l'importance de cette réaction qui détruirait l'hypothèse de l'existence d'un chloramidure mercurieux et d'un chlorure de mercurioso-ammonium.

L'ammoniac réagissant sur le calomel, à sec, ou en solution aqueuse conduirait à la formation de chlorure d'ammonium, d'après Sen (3).

(1) BARFOED (C.). Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Ammoniak. *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 39, p. 201-230, 1889.

(2) FRANÇOIS. Action de l'ammoniaque sur l'iodure mercurieux. *J. P. C.* [6], t. 5, p. 388, 1897.

(3) SEN (J.). *Zeits. anorg. Ch.*, t. 33, p. 205, 1903.

Saha et Choudhuri (1) auraient obtenu, en 1910, à l'état cristallisé, un chloramidure mercurique soluble dans l'ammoniaque concentrée et provenant de l'action de la solution ammoniacale sur le chlorure mercurieux.

En 1914, Patein (2) présente une étude sur ce sujet, étude qui fera l'objet de commentaires de notre part.

Druce (3), plus récemment, après avoir admis en 1921 la formation de chloramidure mercurieux, revient sur son opinion et conclut à l'existence d'un mélange de mercure et de chloramidure mercurique.

A l'heure actuelle, la formation de chloramidure mercurieux est admise par certains manuels classiques.

L'action du chlorure d'ammonium sur le calomel a été l'objet également de nombreux travaux. Signalée dès 1867 par Pettenkofer (4), elle fut étudiée également par Pfaff (5) en 1825 et par Hennel (6) à la même époque. Pour ces auteurs, dès la température ordinaire, il se produirait du bichlorure de mercure au détriment du protochlorure par action sur celui-ci d'une solution de chlorure d'ammonium.

Ultérieurement, Miahle (7), Laroque (8), Simon (9), de

(1) SAHA (H.) et CHOUDHURI (K.-N.). Action de l'ammoniaque sur le chlorure mercurieux. *Zeit. anorg. Chem.*, t. 67, p. 357 et 360, 1910.

(2) PATEIN. Etude expérimentale de l'action de l'acide chlorhydrique et des chlorures alcalins sur le calomel *in vitro* et dans le tube digestif. *J. P. C.*, [7] t. 9 p. 49 et 109, 1914.

(3) DRUCE. The action of ammonium hydrate upon mercurous chlorid. *Chemical News*, N° 123, t. 2, p. 153, 1921, et The interaction of ammonium hydrate and mercurous bromide, *Chemical News*, N° 126, t. 1, p. 225, 1923.

(4) PETTENKOFFER. Die Zersetzung des versüßten Quecksilbers (Mercuriourdulcis) salsäure Neutralsalze und das Verhalten desselben zu einigen andern Salzen. *Repertorium für Pharmacie*, t. 3, p. 31, 1817.

(5) PFAFF, *J. Chem. Ph. Schweig*, t. 45, 100, 1825.

(6) HENNEL. *Quart. J. Sc.*, t. 18, p. 295, 1825.

(7) MIAHLE, Sur la transformation du calomel en sublimé corrosif. *J. Ph.*, t. 26 p. 108, 1841.

(8) LAROQUE, Faits pour servir à l'histoire des chlorures alcalins sur le protochlorure de mercure, *J. P. C.*, [3], t. 4, p. 9, 1843.

(9) SIMON. Ueber das Verhalten des Quecksilberchlorürs und Quecksilberchlorids zu einigen Salzen u. organischen Stoffen. *Rep. für Pharm.*, t. 52, p. 145, 1835.

1841 à 1843, constatent l'influence de la concentration de la solution ammoniacale et de l'état de division du calomel.

Pour Martius (1) et Lepage (2) l'action de la solution diluée de chlorure d'ammonium serait nulle à froid ; elle aurait lieu seulement à partir de 30 à 40°.

D'après Gewecke (3), le mercure du calomel se dissoudrait à l'état de sublimé dans la solution de chlorure d'ammonium, seulement en présence de l'oxygène de l'air.

L'instabilité du protochlorure de mercure au contact de nombreux autres corps a été constatée.

C'est ainsi que son incompatibilité avec l'antipyrine est devenue classique.

Dès 1891 Schell (4) et Flückiger la même année, signalent sa décomposition au contact du chlorhydrate de cocaïne, décomposition remarquée par Proelss (5) en 1901, puis par Guyot (6) qui ajoute le chlorhydrate de quinine et le chlorhydrate de morphine et la vératrine.

Le chlorhydrate de pilocarpine est également incompatible avec le calomel. [W. L. (7) et Schneider (8).]

Baroni et Borlinetto rangent le chlorhydrate d'héroïne et l'hydrastine dans cette catégorie de composés réagissant sur le chlorure mercurieux.

(1) MARTIUS (Th.), Ueber Bereitung des Calomels auf nassen Wege. *Liebigs Ann.*, t. 9, p. 199, 1834.

(2) LEPAGE, Sur la transformation du calomel en sublimé sous l'influence des chlorures alcalins. *Journ. de Chem. med.* [2], t. 8, p. 606, 1842.

(3) GEWECKE, Ueber die Zersetzung des Quecksilberchlorür durch Alkalichloridlosungen. *Zeit. f. Physik. Chem.*, t. 43, p. 684, 1873.

(4) SCHELL (E.), Sur une propriété remarquable du chlorhydrate de cocaïne. *Journal de Pharmacie d'Alsace-Lorraine*, t. 18, p. 8, 1891.

(5) PROELSS (H.), Ueber den Nachweis von Kokai. *Apotheker Zeitung*, t. 16, p. 779, 1901.

(6) CUYOT R.), Cocaïne et calomel. Incompatibilité. *Bulletin de la Société de Pharmacie de Bordeaux*, t. 33, p. 273, 1903.

(7) W. L., Eine neue réaction des Cocaïnum Hydrochloricum. *Zeitschrift für analytische Chemie*, t. 30, p. 264, 1891.

(8) SCHNEIDER, Sur l'action des sels de cocaïne et de pilocarpine sur le calomel. *Zeit. f. anal. chem.*, t. 42, p. 200, 1903.

CHAPITRE II

Les travaux précédemment cités, et les remarques qui en découlent, devaient nous inciter à rechercher d'autres incompatibilités du calomel.

Malgré de patientes recherches nous n'avons pu trouver d'autres renseignements d'ordre bibliographique sur cette question.

Pour tous les corps que nous avons étudiés, il a été signalé de nombreuses combinaisons mercuriques obtenues à partir du bichlorure de mercure, tandis que leur réaction sur le protochlorure est laissée de côté.

Nous avons successivement essayé de faire réagir des composés dont l'azote est partie constituante de leur molécule et pris un ou plusieurs de ceux-ci comme exemple dans chaque groupement chimique :

- Amine primaire : monobenzylamine ;
- » secondaire : diphénylamine ;
- » tertiaire : diméthylaniline ;
- » cyclique : aniline.

- Corps à noyau azoté : C⁴ Pipérazine.
- » C⁵ Pyridine.
- » C⁹ Quinoléine.
- » Antipyrine.
- » Pyramidon.

Alcaloïdes à noyau pyridique : Atropine sulfate.

» : Atropine chlorhydrate.

» : Cocaïne chlorhydrate.

» : Spartéine sulfate.

Alcaloïdes à noyau quinoléique : Quinine sulfate.

» : Quinine chlorhydrate.

» : Strychnine base.

» : Strychnine sulfate.

Alcaloïdes à noyau isoquinoléique : Hydrastinine.

Alcaloïdes à noyau phénanthrénique : Morphine chlorhydrate.

Alcaloïdes à noyau phénanthrénique : Codéine.

Alcaloïdes à noyau glyoxalique : Pilocarpine azotate.

» : Pilocarpine chlorhydrate.

Alcaloïdes dérivant de la purine : Caféine.

» : Théobromine.

Autres alcaloïdes : Esérine, base et salicylate.

» : Vératrine.

» : Aconitine.

Autres composés azotés : Héroïne chlorhydrate.

» : Cryogénine.

» : Stovaïne.

» : Novocaïne.

L'essai de l'action des amines nous a permis de constater les faits suivants :

La monobenzylamine réagit immédiatement, de façon analogue à l'ammoniaque.

La diphenylamine agit très faiblement à chaud.

La diméthylaniline n'agit, elle aussi, qu'à température élevée.

L'aniline, amine cyclique, décompose le calomel faiblement à froid, mais énergiquement à chaud.

Par analogie avec le chlorure d'ammonium, nous avons pensé à essayer l'action des chlorhydrates de ces amines.

Le chlorhydrate de monobenzylamine, ainsi que le chlorhydrate de diphénylamine n'ont d'action qu'à chaud, ce dernier très faiblement, tandis que le chlorhydrate de diméthylaniline et le chlorhydrate d'aniline réagissent dès la température ordinaire.

Etendant nos investigations, nous avons recherché si les corps organiques de la série cyclique, dont l'azote est un constituant du noyau, seraient actifs vis-à-vis du chlorure mercurieux.

La pyridine, la pipérazine, la quinoléine décomposent le calomel.

Il en est de même de l'antipyrine et du pyramidon, ce dernier en solution, prenant une coloration bleue puis jaune ce qui indiquerait dans cette réaction, une oxydation de ce corps.

Parmi les alcaloïdes et les sels d'alcaloïdes essayés sous ce rapport nous voyons que :

Le sulfate d'atropine est inactif, tandis que le chlorhydrate de cette base possède une action marquée à chaud. Le sulfate de spartéine ne réagit pas, il en est de même du sulfate de quinine et du sulfate de strychnine.

Le chlorhydrate de quinine décompose le calomel.

La strychnine base a une action marquée sur ce sel.

Le chlorhydrate d'hydrastinine, mélangé au calomel, noircit celui-ci, par la seule action de l'humidité de l'haleine.

Le chlorhydrate de morphine réagit à chaud ; la codéine dès la température ordinaire.

Tandis que l'azotate de pilocarpine est sans action, nous voyons le chlorhydrate de cette base réagir énergiquement.

La caféine et la théobromine sont sans action.

L'ésérine décompose le calomel avec production d'une coloration violette, tandis que son salicylate n'agit que d'une façon insignifiante, même à chaud.

La vératrine réagit, mais son sulfate est inactif.

L'aconitine possède une action très marquée à froid, plus encore à chaud.

Nous devons également signaler l'action, à chaud seulement, de la dionine, du chlorhydrate d'héroïne et de la cryogénine.

La novocaïne et la stovaïne, qui sont des chlorhydrates, noircissent toutes deux le protochlorure de mercure dès la température ordinaire.

De tous ces essais, se dégage une remarque : nous voyons, en effet, les bases et les chlorhydrates réagir, tandis que restent sans action les sulfates et azotates de ces mêmes bases.

Nous devons penser que, pour qu'il puisse se produire une attaque du calomel, il est nécessaire que la base soit libre ou combinée à l'acide chlorhydrique, et l'hypothèse de la formation de chlorure double de mercure et de base se présente immédiatement à notre esprit, hypothèse que nos essais confirment.

DEUXIEME PARTIE.

CHAPITRE PREMIER

REACTION DE L'AMMONIAQUE SUR LE PROTOCHLORURE DE MERCURE

L'ammoniaque transforme le calomel en un produit noir. Tel est le fait qui tombe immédiatement sous nos sens lorsque nous mettons en contact ces deux corps.

Cette réaction n'a pas manqué d'attirer l'attention des chercheurs qui ont tenté de savoir quelle était la nature de ce produit noir.

Pour les uns, nous nous trouvons en présence d'un chloramide mercureux de formule $\text{NH}^2\text{Hg}^2\text{Cl}$ et la réaction se traduirait par l'équation :



Telle est l'opinion émise par Druce en 1921.

Dans une première phase l'ammoniac qu'il conçoit hydraté dans sa solution aqueuse, produirait la réaction :



Dans une seconde phase cet acide chlorhydrique formé serait neutralisé par l'excès d'ammoniaque et nous aurions comme équation finale :



Le précipité noir au contact du cuivre ne donnait pas d'amalgame, il le considère comme un composé.

En 1923, ce même auteur, reprenant ses expériences sur le bromure mercurieux, puis sur le chlorure mercurieux, fait bouillir le précipité noir obtenu, respectivement avec des solutions concentrées de bromure et de chlorure d'ammonium : le résidu est alors constitué par du mercure métallique tandis que bromamidure et chloramidure mercuriques se dissolvent et cristallisent par refroidissement de ces solutions. Ce qui lui fait alors admettre l'existence d'un mélange et non d'un composé pour le produit noir. L'équation devient :



La plupart des auteurs sont de cette opinion :

Nous avons cité Barfoed, François, Saha et Choudhuri. François, en particulier, après avoir observé, sous le microscope, la formation de globule de Hg par action de l'ammoniaque sur des cristaux de calomel, souligne l'importance de cette réaction.

Patein, à son tour, étudie la réaction, se plaçant surtout au point de vue toxicologique. Toutefois les résultats des essais effectués in vitro, qu'il nous rapporte, sont faits pour nous surprendre.

En effet : 0 gr. 50 de calomel traité par 25 cm³ d'une solution à 1/5 d'ammoniaque ont donné : d'une part, un produit noir qui, desséché, pèse 0 gr. 41 à 0 gr. 43, contenant 0 gr. 35 de mercure ; d'autre part, une solution limpide donnant, par évaporation, un résidu du poids de 0 gr. 105 constitué, presque exclusivement par du chlorure d'ammonium. Or le chlore total de 0 gr. 50 de calomel pèse 0 gr. 07537, qui, combiné avec l'am-

moniaque, peut donner 0 gr. 113 de chlorure d'ammonium. La presque totalité du chlore du calomel aurait servi à former du chlorure d'ammonium. Ce résultat est inadmissible puisque nous avons d'autre part le précipité noir, qui, lui aussi, contient du chlore, en quantité appréciable.

Zilgien (1), puis Patein constatent qu'en présence d'acide lactique, la quantité de sel mercurique restant dans la solution est beaucoup plus importante. Dans ces expériences le calomel, en suspension dans une solution d'acide lactique, reste inaltéré par addition d'ammoniaque tant que la réaction est acide. Dès que la neutralité est atteinte, et surtout en milieu alcalin, le chlorure mercureux noircit en formant un précipité noir et un sel mercurique.

« Les sels d'ammoniaque à l'état naissant transforment instantanément une partie du calomel en bichlorure de mercure » (Zilgien).

Patein se borne à constater la formation de sel mercurique soluble.

Nous avons d'abord repris les expériences de Druce, en nous servant de calomel ordinaire à la vapeur et d'un protochlorure obtenu de la façon suivante :

Dans 300 cm³ d'eau distillée nous avons fait dissoudre : bichlorure de mercure 12 grammes. Après addition d'acétate de sodium (pour éviter la formation d'acide chlorhydrique libre) nous avons ajouté : formol à 40 % 20 cm³. Le mélange est porté à l'ébullition ; il se trouble bientôt par réduction du bichlorure et formation de chlorure mercureux très divisé.

Ce produit est recueilli sur un filtre, lavé à plusieurs reprises et desséché dans le dessicateur, sur acide sulfurique et sous pression réduite.

(1) ZILGIEN (H.). Transformation du calomel en sels solubles de mercure dans les milieux digestifs. C. R., t. 156, p. 1863, 1913.

Nous avons ainsi obtenu 6 grammes environ d'un protochlorure très finement divisé.

En premier lieu, nous avons préparé une solution normale d'ammoniaque, contenant par conséquent 17 grammes par litre de gaz ammoniac, solution que nous avons ajustée avec la solution normale d'acide chlorhydrique. Le chlorure mercurieux ordinaire 0 gr. 942, a été mis en contact dans une fiole conique avec 10 cm³ d'eau et 20 cm³ de la solution N/1 d'ammoniaque, puis la fiole a été bouchée et agitée. En même temps nous avons placé, dans une fiole conique, 10 cm³ d'eau et 20 cm³ de la solution d'ammoniaque et nous avons refermé la fiole. Nous avons laissé reposer les deux échantillons pendant 20 heures environ.

Le précipité noir a été recueilli sur un filtre sans pli et lavé à plusieurs reprises. Les eaux de lavage ont été réunies et complétées à 200 cm³. Nous avons fait passer le liquide de la fiole témoin sur un filtre de même caractéristique et lavé ce filtre, pendant tout le temps qu'a duré le lavage du précipité ; les filtrats ont été complétés à 200 cm³.

Le titrage, effectué au moyen d'acide chlorhydrique décimormal sur 20 cm³ de chaque liqueur, a donné :

Pour le témoin : 19 cm³,3 ; pour le filtrat : 15 cm³,25 correspondant respectivement pour 200 cm³ à :

$$0 \text{ gr. } 3281 \text{ NH}^3 \text{ et à } 0 \text{ gr. } 2592.$$

La différence représente l'ammoniac consommé dans la réaction, soit :

$$0 \text{ gr. } 3281 - 0 \text{ gr. } 2592 = 0 \text{ gr. } 0689.$$

Sur 20 autres cm³ nous avons dosé les chlorures par pesée à l'état de chlorure d'argent. Le chlorure d'argent a été recueilli sur un de ces creusets filtres en verre d'Iéna décrits par Cattelain (1) dont nous avons pu apprécier les avantages. Le n° 3 a été choisi : les pores sont assez fins pour ne pas laisser passer de

(1) CATTELAÏN (E.). Note sur les creusets-filtres et tubes filtrants en verre d'Iéna. *J. P. C.* [8], t. 8, p. 549, 1928.

chlorure d'argent. Le lavage est effectué sur le filtre même, placé sur une fiole de Kitasato, ce montage permettant, par aspiration au moyen de la trompe à eau, un lavage et un essorage extrêmement rapide, conditions essentielles pour un chlorure d'argent qui doit rester exposé à la lumière, le moins longtemps possible. Le poids de ce chlorure, après séchage à l'étuve et refroidissement, a été de 0 gr. 028, soit, pour la totalité : 0 gr. 28.

Le poids moléculaire du chlorure d'argent étant : 143,5 et celui du chlorure d'ammonium 53,5 nous avons dans la liqueur totale :

$$\frac{53,5 \times 0,28}{143,5} = 0 \text{ gr. } 1062 \text{ de ce dernier sel.}$$

Ces résultats nous permettent d'interpréter la réaction par la formule :



sans pouvoir présumer de la composition du produit noir resté sur le filtre.

Les chiffres trouvés sont voisins des chiffres théoriques de cette équation :

	Trouvé	Théorique
NH^3	0 gr. 068	0 gr. 068
NH^4Cl	0 gr. 1062	0 gr. 107

Dans un autre essai, nous avons dosé le mercure du précipité noir, et avons opéré de la façon suivante :

1° Dans la solution limpide provenant des eaux de lavage du précipité noir : le mercure a été dosé à l'état de sulfure au moyen de l'acide sulfhydrique après addition à la liqueur d'acide chlorhydrique. Le sulfure de mercure a été recueilli dans un creuset-filtre n° 4, type I, lavé, séché et pesé, soit :

0 gr. 0096 correspondant à : 0 gr. 0082 de mercure entré en solution.

2° Dans le précipité noir: celui-ci a été traité par 40 cm³ d'acide chlorhydrique dilué à 1/10^e à l'ébullition.

Dans ces conditions, l'acide chlorhydrique a fait passer en solution du mercure vraisemblablement à l'état de sublimé. Ce sel, soluble au contact de mercure très divisé et à chaud est en partie passé à l'état de calomel.

Dans cette solution acide nous avons: sulfure de mercure 0 gr. 100 ou 0 gr. 086 de mercure soit, exprimé en sublimé : 0 gr. 1168. Le résidu a été traité par l'eau régale. Nous avons dosé le mercure dans cette solution à l'état de protochlorure par le procédé de Vanino et Treubert (1) (2). Après avoir additionné la solution de 20 cm³ d'eau oxygénée à 12 v. nous avons laissé couler goutte à goutte de l'acide hypophosphoreux. Il se précipite aussitôt, par réduction du sel mercurique, un chlorure mercurieux qui, recueilli, séché, et pesé, donne :

1 gr. 898 correspondant à 1 gr. 6114 de mercure.

Le total du mercure pour 2 gr. de calomel est de 1 gr. 698, chiffre théorique. Nous avons retrouvé, tant dans la solution alcaline que dans la solution acide et dans le résidu noir, un total de 1 gr. 705.

L'ammoniac entré en réaction a été dosé par différence entre le témoin et la solution active. Nous avons trouvé : 0 gr. 114. Chiffre théorique : 0 gr. 1143.

Les essais effectués avec le protochlorure obtenu par réduction du bichlorure à l'aide du formol ont fourni des résultats identiques.

Nous voyons ainsi qu'une partie du mercure peut entrer en solution.

Pour nous rendre compte sous quel état ce mercure se trouve

(1) VANINO et TREUBERT. Zur quantitativen Bestimmung der Quecksilberoxydsalze. *D. ch. G.*, t. 30, p. 1993 et 2003, 1897.

(2) CATTELAIN (E.). Sur la méthode de Vanino et Treubert pour le dosage gravimétrique des sels mercuriques à l'état de chlorure mercurieux. *Ann. Chim. anal.* [2] t. 12, p. 257, 1930.

nous avons mis à profit les remarques de Zielgien et de Patein faites sur la particularité présentée par l'addition d'acide lactique au cours de leurs expériences et avons opéré de la façon suivante :

Nous avons préparé du chloramidure mercurique de formule NH^2HgCl en ajoutant 10 cm³ de solution pure d'ammoniaque dans 500 cm³ d'une solution à 4 % de bichlorure de mercure. Nous avons recueilli, après lavage et dessiccation, 13 gr. environ de chloramidure.

L'addition d'acide lactique ou de lactate d'ammonium ne favorise pas sensiblement sa dissolution dans l'eau de ce chloramidure. Il n'en est plus de même si nous ajoutons l'acide lactique dans la solution de sublimé avant addition d'ammoniaque.

Celui-ci, ajouté en quantité telle que l'acidité soit neutralisée et que le milieu soit ammoniacal, ne produit pas la précipitation du chloramidure. De plus, si, dans la solution de chlorure mercurique, nous ajoutons l'ammoniaque, puis l'acide lactique, nous voyons le précipité se redissoudre immédiatement, alors que ce même précipité de chloramidure n'entre pas en solution lorsqu'il a été lavé et desséché.

Les acides tartrique et citrique dissolvent également le chloramidure mercurique.

Après ces remarques nous avons fait l'essai suivant : cinquante centigrammes de calomel ont été délayés dans 50 cm³ d'eau ; nous avons ajouté 10 cm³ de la solution d'ammoniaque et, immédiatement après, 5 cm³ d'acide lactique pur.

Le précipité noir volumineux produit par l'ammoniaque se transforme, par agitation, en un précipité très dense de faible volume et moins foncé. Nous l'avons séparé en le recueillant sur un filtre sans pli. Lavé à l'eau, puis à l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique et ensuite à l'alcool et à l'éther, ce précipité s'est aggloméré, au contact d'un agitateur, en un globule brillant de mercure métallique, du poids de 0 gr. 209.

D'autre part, les filtrats recueillis ont été complétés à 100 cm³.

Sur 50 cm³ de cette liqueur nous avons dosé le mercure à l'état de sulfure par passage de l'hydrogène sulfuré à chaud dans cette solution acidifiée légèrement par l'acide chlorhydrique.

Poids du sulfure recueilli après lavage et dessiccation : 0 gr. 1221, soit, pour 100 cm³, 0 gr. 2442 ; soit: 0 gr. 2105 de mercure en solution.

Le poids de ce métal contenu dans 0 gr. 50 de calomel est de 0 gr. 4246. Ayant retrouvé à l'état métallique 0 gr. 209 et en solution 0 gr. 2105, nous voyons que le mercure s'est partagé en deux parties égales par action de l'ammoniaque.

Sur les 50 autres cm³ le chlore a été dosé par pesée à l'état de chlorure d'argent:

Poids d'AgCl 0 gr. 151, soit, en Cl, 0 gr. 0749.

Le poids total du chlore de 0 gr. 50 de calomel est de 0 gr. 0753.

Ces résultats nous permettent de conclure à l'exactitude de la formule interprétant cette réaction:



Par action de l'ammoniaque sur le calomel, la moitié du mercure se combine à l'ammoniaque et au chlore pour donner un chloramidure mercurique (dissout à la faveur du lactate d'ammonium) tandis que se précipite, à l'état très divisé, la seconde moitié du mercure, donnant au mélange la couleur observée.

CHAPITRE II

REACTION DU CHLORURE D'AMMONIUM SUR LE CALOMEL

Comme nous l'avons vu dans le précédent exposé historique, les auteurs qui ont étudié l'action du chlorure d'ammonium sur le calomel ne sont pas d'accord sur cette réaction.

Pour Pettenkofer, Pfaff et Hennel qui se sont occupés de cette question, la réaction s'effectuerait dès la température ordinaire. Elle n'aurait lieu qu'à partir de 30° pour Martius et Lepage. L'influence de la concentration de la solution de chlorure d'ammonium et de l'état de division du calomel a été constatée par Miahle, Laroque et Simon.

En outre, Miahle indique que le mélange de calomel et de chlorure d'ammonium, effectué sans addition d'eau, est décomposé par la chaleur: il se sublime un chlorure ammonio-mercurique tandis que se dépose le mercure.

Nous avons repris ces essais et constaté les faits suivants: à froid le chlorure mercurieux n'est pas décomposé par une solution de chlorure d'ammonium quelle que soit la concentration de celle-ci. Si nous chauffons un tel mélange nous voyons le calomel devenir gris foncé, couleur qui témoigne de la mise en liberté de mercure métallique et par suite de la décomposition du calomel.

Le mélange de ces deux sels n'est pas altéré si nous ajoutons

à froid de l'acétone pure : tandis que l'addition, au mélange, d'eau et d'acétone noircit immédiatement le calomel.

Le tout abandonné au repos, reprend au bout de deux jours sa couleur primitive ; ce qui nous fait penser à une réaction d'équilibre : en effet, quelles que soient les proportions des réactifs en présence, et quel que soit l'excès du chlorure d'ammonium par rapport au calomel, celui-ci n'est jamais décomposé entièrement. Constatant ces faits, nous avons tenté de modifier l'équilibre de la réaction dans le sens de la plus grande décomposition du sel mercurieux.

Le facteur chaleur nous ayant paru jouer un rôle prépondérant, nous avons opéré ainsi :

Un nouet de toile fine contenant 2 grammes de calomel a été suspendu dans un ballon de pyrex surmonté d'un réfrigérant à reflux, de telle façon que le liquide, provenant de la condensation des vapeurs dans ce réfrigérant, tombât goutte à goutte sur ce nouet. Dans le ballon, dont la capacité choisie était 250 cm³ nous avons placé 100 cm³ d'eau distillée et 75 cm³ d'acétone purifiée, liquide auquel étaient ajoutés 75 grammes de chlorure d'ammonium. La base du nouet affleurait le liquide.

Le tout était chauffé au bain-marie avec un réglage tel que les gouttes provenant de la condensation d'acétone et d'eau tombaient à la cadence de 2 environ par seconde sur le nouet contenant le calomel. Dans ces conditions, le sel ammoniac se dissolvait complètement dans le liquide. Au bout d'une heure de chauffage nous avons constaté que cette solution avait pris une teinte jaune très pâle. Le contenu du nouet était devenu noir.

Continuant l'opération, nous nous sommes arrêté lorsque l'intensité de la teinte jaune du liquide a cessé d'augmenter, soit au bout de quatre heures environ.

Nous avons, d'une part, dans le nouet, un produit noir constitué par du calomel non altéré, mélangé à du mercure métallique, d'où sa teinte ; d'autre part, une solution jaune d'or laissant, par refroidissement, cristalliser un produit blanc que nous avons

reconnu être constitué uniquement par du chlorure d'ammonium ; ne contenant pas de trace de mercure, il donnait la réaction des chlorures et de l'ammoniaque. La solution jaune a été concentrée au bain-marie, ce qui nous a permis d'éliminer après refroidissement, une autre quantité de chlorure d'ammonium. L'addition d'acétone à ce liquide a eu pour résultat de précipiter une autre portion de sel ammoniac.

Cette liqueur évaporée à siccité a laissé un résidu jaune brun qui, repris par l'acétone, ne se dissout pas entièrement ; il reste du chlorure d'ammonium très peu soluble dans ce liquide. Par plusieurs opérations identiques, pratiquées successivement, nous nous sommes débarrassés de ce sel. Nous avons obtenu finalement 10 cm³ d'une liqueur acétonique jaune brun qui nous a donné, par évaporation très lente, des cristaux bruns que nous avons desséchés et dont le poids était de : 0 gr. 7985.

Après avoir constaté sa solubilité complète nous avons dissous ce produit dans 50 cm³ d'eau distillée. Sur cette solution, nous avons pratiqué les dosages suivants :

a) Le mercure, dosé sur 20 cm³, à l'état de sulfure par l'acide sulfhydrique nous a fourni 0 gr. 183 de sulfure, soit : 0,4575 pour 50 cm³ donnant pour la solution totale : 0 gr. 3943, soit % 49,39 de mercure.

b) Le chlore, dosé également sur 20 cm³, par pesée de chlorure d'argent a fourni : 0 gr. 4327 de chlorure soit : 1 gr. 0817 pour 50 cm³ donnant pour la solution totale : 0 gr. 2674 soit % 33,29 de chlore.

c) L'azote, dosé par l'hypobromite dans un uréomètre divisé en 1/20 de centimètres cubes par comparaison avec une solution titrée d'urée à 2 %. Cinq centimètres cubes de la solution d'urée ont fourni un dégagement d'azote de 3 cm³ 95, ou, 0 gr. 0053 ; cinq centimètres cubes de la solution précédente ont fourni un dégagement d'azote de 3 cm³ 31, soit 0 gr. 00414 et, pour 50 : 0 gr. 0414, ce qui donne % : 5,18 d'azote.

La formule: $(\text{NH}^+\text{Cl}) \text{ } ^2\text{HgCl}^{2-}$ donne les chiffres théoriques suivants:

	Calculé %	Trouvé %
Hg	52,91	49,39
Cl	37,56	33,29
N	7,4	5,18

Si ces résultats ne nous permettent pas d'assigner une telle formule au composé cristallisé obtenu, ils nous permettent cependant de dégager les conclusions suivantes:

Le chlorure d'ammonium décompose le calomel à chaud ou dès la température ordinaire, en présence d'acétone. Cette réaction est réversible et les corps en présence forment un système d'équilibre, pour une température, une concentration, une division données des réactifs.

Cette décomposition donne: d'une part du mercure métallique se séparant, à l'état très divisé; d'autre part un composé, chlorure double de mercure et d'ammoniaque dans lequel le mercure est à l'état mercurique; ce composé est soluble dans l'eau. Cette solubilité et l'état d'oxydation du sel ont pu faire admettre la formation de bichlorure. Mais nous voyons que ce sel renfermant de l'azote ne répond pas à la formule du sublimé.

CHAPITRE III

REACTION DE LA MONOBENZYLAMINE SUR LE CALOMEL.

La monobenzylamine au contact du calomel noircit immédiatement celui-ci.

Si nous versons, par exemple, sur un gramme de calomel dix gouttes de benzylamine, nous constatons le changement de teinte de ce sel. En outre, en continuant l'addition d'amine, le protochlorure paraît augmenter de volume, se boursoufler en quelque sorte; l'addition d'un excès de réactif au contraire en réduit considérablement le volume et il reste un produit gris très dense.

Par addition de quelques gouttes de benzylamine sur deux grammes de calomel nous avons libéré du mercure métallique d'où la teinte noire; l'addition continuant il se forme un composé qui occupe plus de volume que le calomel d'où le boursoufflement constaté. L'excès du réactif dissout ce composé et laisse, comme résidu, le mercure métallique, mais éteint. Nous nous sommes assuré que ce résidu ne contenait plus de chlore: par lavage à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'alcool et à l'éther, on arrive à le transformer en globule brillant de mercure métallique.

Le liquide séparé de ce dépôt, par filtration, est une liqueur jaune pâle constituée par la monobenzylamine tenant en solu-

tion un sel mercuriel. Le passage de l'hydrogène sulfuré détermine la précipitation de mercure à l'état de sulfure.

Nous avons tenté de séparer ce sel de la liqueur. L'abandon à l'air libre du liquide n'a pas permis une séparation par cristallisation du composé, la benzylamine passant à l'état de carbonate au contact de l'anhydride carbonique de l'atmosphère: sur les parois de ce récipient il se produit au-dessus de la surface du liquide des sels grimpants; ces sels sont constitués en majeure partie par du carbonate de benzylamine mélangé avec une très petite quantité de mercure: 3,5 % environ.

La distillation du liquide a été tentée. La liqueur était placée dans un ballon pyrex relié à un réfrigérant descendant. Par chauffage du ballon au bain de sable nous avons obtenu un distillat qui cristallisait rapidement; ces cristaux analysés ont donné la réaction des carbonates avec des traces de mercure et de chlore. Là encore la benzylamine passe, à peu près seule, à la distillation, en se carbonatant.

Dans le col du ballon nous avons remarqué un dépôt grisâtre que nous avons reconnu être du mercure; de plus, au fond de ce ballon, du mercure métallique s'est déposé sous forme d'une goutte brillante.

Nous en concluons que le sel mercuriel est décomposé à la température d'ébullition de la benzylamine, soit à 183° . La base s'empare du chlore pour passer à l'état de chlorhydrate tandis que le mercure se dépose en partie, l'autre partie se volatilisant pour se condenser dans le col du ballon.

CHAPITRE IV

REACTION DU CHLORHYDRATE DE BENZYLAMINE SUR LE CALOMEL.

Par analogie avec le chlorhydrate d'ammoniaque, nous pouvons supposer que le chlorhydrate de benzylamine décomposerait le calomel. En effet, mélangé au protochlorure de mercure, ce chlorhydrate donne faiblement à froid, mais d'une façon plus intense à chaud, une réaction se traduisant par un noircissement du mélange. Cette action a lieu également si, à la place d'eau, nous arrosons le mélange d'acétone. Pour cette étude nous avons monté l'appareil décrit ci-dessous :

Il est constitué par un ballon chauffé au bain-marie à niveau constant. De ce ballon part un tube venant déboucher dans un creuset filtre, monté lui-même sur une allonge fixée au bouchon du tube. Ce creuset est fermé par un bouchon, surmonté d'un réfrigérant à reflux. Un thermomètre fixé dans ce dernier bouchon permet de vérifier la température.

Le fonctionnement de l'appareil est le suivant : le liquide contenu dans le ballon émet des vapeurs qui, par le tube abducteur, arrivent dans le creuset et se condensant dans le réfrigérant, retombent en gouttes sur le mélange de sels reposant sur la plaque poreuse du creuset filtre.

Ce liquide condensé après avoir traversé ces sels et provoqué

la réaction, entraîne en solution le complexe produit et retombe filtré dans l'allonge et dans le ballon. Finalement, nous obtenons de cette manière une solution du composé; l'acétone a été choisie car elle ne dissout que très peu de chlorhydrate et de calomel, tandis qu'elle dissout d'une façon appréciable le complexe mercuriel.

Pour cet essai nous avons placé dans le creuset un mélange d'un gramme de calomel et de deux grammes de chlorhydrate de monobenzylamine; dans le ballon se trouvait 100 cm³ d'acétone pure. L'appareil monté, nous avons réglé le chauffage de manière à ce que l'ébullition de l'acétone soit très faible: les vapeurs arrivant dans le creuset et se condensant dans le réfrigérant tombaient dans le mélange de sels à la cadence de deux gouttes environ par seconde. Le creuset choisi était I G 3, dont la plaque filtrante permettait au liquide de passer assez rapidement.

Les premières gouttes tombées sur le mélange le noircirent immédiatement. Au bout d'une heure de chauffage, le volume de ce mélange resté dans le creuset était notablement réduit. Il était constitué par un produit gris parsemé de globules brillants de mercure métallique; le contenu du ballon d'incolore, avait pris une teinte jaune.

Cette liqueur jaune, abandonnée à elle-même, laisse, par évaporation lente, cristalliser un sel marron.

Ce produit fut repris pour purification par l'acétone et remis de nouveau à cristalliser.

Nous avons de cette façon obtenu un produit ainsi caractérisé: cristaux marrons, légèrement solubles dans l'eau (2 %), très soluble dans l'acétone (10 %), très peu dans l'éther et l'alcool. Ce composé fond à 143°.

Au point de vue chimique nous avons reconnu la présence de chlore par l'addition d'une solution à 5 % d'azotate d'argent; le mercure fut caractérisé par passage d'hydrogène sulfuré qui produit un précipité noir.

Nous avons ensuite recherché quelles pouvaient être les proportions respectives du mercure et du chlore.

Pour cela, après avoir pulvérisé le produit cristallisé, nous l'avons desséché et avons dosé :

a) Le mercure : dans une solution chlorhydrique à 5 %, nous avons fait dissoudre 0 gr. 576 du composé mercuriel. Un courant lent et prolongé (2 heures) d'acide sulfhydrique a précipité tout le mercure à l'état de sulfure.

Ce sulfure recueilli sur un creuset filtre I G 4, lavé, desséché à l'étuve, puis dans le vide sulfurique, pèse : 0 gr. 2169 correspondant à 0 gr. 1869 de mercure, soit un pourcentage de métal de 35,51 dans le composé mercuriel.

b) Le chlore : 0 gr. 4030 de produit cristallisé sont dissous dans 50 cm³ environ d'eau additionnée de 2 cm³ d'acide azotique.

La solution d'azotate d'argent a précipité un chlorure qui, recueilli sur creuset filtre n° 4, lavé et séché, pèse 0,4112, correspondant à 0,1016 de chlore soit un pourcentage de 25,22.

Ce sel desséché et chauffé se décompose ; nous nous sommes servi pour cette expérience, d'un tube à essai pyrex et nous avons constaté la formation d'un anneau de mercure métallique souillé d'un dépôt jaune, et l'absence d'eau condensée. Nous pouvons en déduire que ce sel est anhydre.

Les résultats précédents nous permettent de choisir parmi les formules possibles de chlorure double de mercure et de benzylamine.

En effet les calculs pour la formule :

$(C^6H^5-CH^2-NH^2HCl)^2 HgCl^2$ donnent :

	Calculé %	Trouvé %
Hg	35,55	35,51
Cl	25,44	25,22

Le composé cristallisé obtenu par action du chlorhydrate de benzylamine sur le calomel renferme donc deux molécules de

chlorhydrate d'amine pour une molécule de chlorure mercurique.

Le mercure insoluble dans le calomel passe à l'état mercurique et sa solubilité est augmentée.

La réaction est interprétée par la formule :



* *

En considérant la formule de ce composé, nous remarquons la présence dans celle-ci de sublimé : nous nous sommes demandé si ce même produit ne pourrait pas être obtenu en partant du chlorure mercurique.

Le mélange d'une solution de chlorhydrate de monobenzylamine avec une solution de sublimé, tenant ces sels en proportion de deux molécules du premier pour une du second, a donné un précipité ainsi caractérisé :

Produit blanc, microcristallin, d'aspect feutré, soluble dans l'eau surtout à chaud, soluble dans l'acétone, moins dans l'alcool et insoluble dans l'éther. Il fond à 184°.

L'analyse de ce composé nous montre qu'il renferme 58,30 % de mercure et 24,5 % de chlore, et nous permet de lui assigner comme formule :



En versant la solution de sublimé dans celle de chlorhydrate de benzylamine, afin que ce dernier soit constamment en excès, nous avons obtenu les mêmes résultats.

Ces deux composés, obtenus, l'un à partir du calomel, l'autre à partir du sublimé, n'ont pas la même formule et ne sont pas comparables.

CHAPITRE V

REACTION DE LA DIMETHYLANILINE SUR LE CALOMEL.

A froid, la diméthylaniline pure mise au contact du calomel n'a qu'une action insignifiante sur ce sel. Une légère teinte grise inarque cependant qu'il se produit une décomposition du chlorure mercureux. Cette amine émulsionnée avec l'eau ou en solution dans l'acétone ne donne pas une réaction plus intense. Il n'en est plus ainsi à chaud.

Nous nous sommes servi du dispositif suivant, déjà décrit :

Le calomel, placé dans un nouet, reçoit les vapeurs de diméthylaniline condensées dans un réfrigérant monté à reflux, 20 grammes de calomel sont soumis à l'action de l'amine chaude. Nous avons d'abord observé la formation d'une teinte bleue, imprégnant la mousseline du nouet qui fut bientôt remplacée par la teinte gris noir caractéristique de la mise en liberté du mercure éteint.

Pendant ce temps, la diméthylaniline passe du jaune clair au brun foncé. Au bout de deux heures de chauffage, nous avons arrêté l'opération et constaté que :

a) Dans le nouet se trouvait du calomel non attaqué mélangé de mercure métallique, sous forme de globules brillants épars dans la masse grise.

b) Dans le liquide très foncé, s'était déposée une goutte de mercure métallique. Ce liquide dissous dans l'acétone ne contenait du mercure qu'à l'état de traces. Par contre, nous avons reconnu la présence de chlore en quantité appréciable.

Ces constatations nous permettent de conclure: qu'à chaud la diméthylaniline décompose bien le calomel; cette décomposition, dans les conditions de l'expérience citée plus haut, est faite en deux temps. Dans une première phase, le calomel est dédoublé, en donnant, d'une part, du mercure métallique resté dans le nouet, d'autre part, un composé mercuriel, chlorure double de mercure et de diméthylaniline; la chaleur a décomposé ce sel en séparant le mercure, métal que nous avons retrouvé dans le liquide; le chlore du calomel est entré d'abord en combinaison dans le sel mercurique, puis s'est combiné à la base amine pour donner du chlorhydrate de diméthylaniline resté dans le liquide.

Les composés de chlorure de mercure et de diméthylaniline qui ont été préparés le furent au moyen de bichlorure.

Nous citerons: $3\text{HgCl}^2(\text{C}^6\text{H}^5\text{N}(\text{CH}^3)^2)$ obtenu par Volanski (1); ce corps se présente sous forme d'un précipité blanc soluble dans l'acide chlorhydrique et l'alcool. La chaleur le décompose vers 204° . Un autre chlorure double de mercure et de diméthylaniline a été signalé par Leeds (2); il se présente sous forme d'une poudre vert-grisâtre et répond à la formule:



(1) VOLANSKI, Chlorhydrateschloromercurates et chloromercurates de quelques sels organiques. *Dissert.* Bern. 1897.

(2) LEEDS (R.), t. Upon the Compounds of the Aromatic Bases with Metallic Salts. with a Note upon Thiocarbanilide, *Am. Chem. Soc.*, t. 3, p. 150, 1881.

CHAPITRE VI

REACTION

DU CHLORHYDRATE DE DIMETHYLANILINE SUR LE CALOMEL.

Dès la température ordinaire, le chlorhydrate de diméthylaniline décompose le calomel, avec mise en liberté de mercure métallique.

Nous avons étudié cette réaction afin de savoir si elle donnait lieu à la formation d'un chlorure double analogue à celui que nous avons obtenu précédemment en partant du chlorhydrate de benzylamine.

Nous avons mélangé intimement deux grammes de calomel et deux grammes de chlorhydrate de diméthylaniline; par addition d'acétone nous avons obtenu instantanément un dépôt noir. Après agitation, nous avons laissé reposer le tout quelques heures. La liqueur surnageante était légèrement colorée en jaune-verdâtre. Nous l'avons séparée par filtration sur filtre ordinaire. L'examen du résidu a révélé la présence de mercure sous forme de très petites gouttelettes brillantes. Le liquide filtré a laissé, par évaporation à l'air libre, puis au bain-marie, un résidu verdâtre de consistance d'extrait mou que la dessiccation n'est pas parvenue à faire cristalliser. Ce résidu, repris par l'eau à chaud, a cristallisé par refroidissement de sa solution aqueuse en formant

des cristaux aiguillés, à peine colorés en bleu verdâtre. Nous les avons recueillis sur un creuset filtre I G 3 où ils ont été lavés rapidement à l'eau froide, essorés, puis desséchés.

Nous avons ainsi obtenu un produit cristallisé en aiguilles, peu soluble dans l'eau à froid, beaucoup plus dans l'eau chaude, soluble dans l'acétone et l'alcool, insoluble dans l'éther. Ces cristaux se dissolvent entièrement à froid dans l'eau acidulée avec les acides azotique ou chlorhydrique. Ils fondent à 121° .

Dans ce composé, l'hydrogène sulfuré nous a montré la présence de mercure et l'azotate d'argent nous a révélé la présence du chlore. Chauffés dans un tube à essai en pyrex les cristaux se décomposent en donnant du mercure qui se volatilise et se dépose sur les parois du tube. Nous n'avons pu, dans ces conditions, observer la présence de vapeur d'eau. L'addition de soude donne un précipité jaune pâle ; celle de quelques gouttes d'une solution d'iodure de potassium, produit un précipité rouge immédiatement soluble dans un excès de réactif.

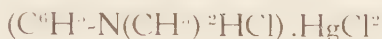
Ces essais montrent que le mercure se trouve dans ce composé à l'état mercurique.

Mettant ces remarques à profit, nous avons analysé ce composé. Nous avons dosé le mercure. Dans 50 cm^3 d'eau distillée, additionnée de 2 cm^3 d'acide chlorhydrique, nous avons dissous : 0 gr. 9993 de ce composé pulvérisé et desséché. Cette solution chauffée, traitée par un courant lent et prolongé 2 heures de gaz sulfhydrique, a donné un précipité de sulfure de mercure qui, recueilli, lavé, essoré et séché, pèse : 0 gr. 541 correspondant à 0 gr. 4663 de mercure, soit pour 100 gr. du composé 46,66.

Le dosage du chlore a été effectué sur 0 gr. 7108 dissous dans 50 cm^3 d'eau, acidulée avec 2 cm^3 d'acide azotique. Le poids du chlorure d'argent recueilli après lavage et dessiccation a été trouvé de : 0 gr. 6903 correspondant à 0 gr. 1706 de chlore, soit pour 100 grammes de composé 24,00.

Parmi les différentes formules possibles d'un complexe mer-

cure-chlore-diméthylaniline, une seule répond entièrement aux chiffres obtenus :



	Chiffres calculés	Trouvés
Hg %	46,67	46,66
Cl %	24,84	24,00

Nous voyons ainsi qu'une molécule de chlorhydrate de diméthylaniline se combine exactement avec une molécule de chlorure mercurique, provenant du calomel dont une moitié du mercure a été éliminé.

* * *

Komatsu (1) a signalé l'existence d'un chlorure double de même formule ; il l'obtient en mélangeant, par parties égales, deux solutions aqueuses de chlorhydrate de diméthylaniline et de bichlorure de mercure. Ce composé se présente sous forme d'un précipité blanc cristallisé, soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther ; son point de fusion est de 147°.

Il y avait intérêt à reproduire ce dernier produit pour le comparer avec le corps de même formule obtenu en partant du calomel.

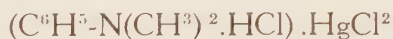
Le composé que nous avons obtenu par le mélange de deux solutions aqueuses de chlorhydrate de diméthylaniline et de bichlorure de mercure, se présente sous la forme d'un produit bleuté, cristallisé, soluble dans l'eau surtout à chaud, très soluble dans l'acétone ; il se dissout en moindres proportions dans l'alcool et n'est pas soluble dans l'éther. Son point de fusion est de 121°.

Analyse : 46,63 % de mercure et 24,58 % de chlore.

(1) KOMATSU (S.), *Memoirs College Sc. Engng, Kyoto Univers*, t. 3, p. 378, 1912.

Il répond à la même formule que le chlorure double obtenu en partant du calomel.

Nous avons résumé les résultats obtenus, mettant en regard les chiffres théoriques pour la formule :



1° Composé obtenu en partant du calomel	2° Composé obtenu en partant du sublimé	3° Chiffres théoriques
Mercure % : 46,66 ;	Mercure % : 46,63 ;	Mercure % : 46,67 ;
Chlore % : 24,00 ;	Chlore % : 24,58 ;	Chlore % : 24,84.
Point de fusion : 121° ;	Point de fusion : 121° ;	
Solubilité dans l'eau : + ;	Solubilité dans l'eau : + ;	
Dans l'alcool : + ;	Dans l'alcool : + ;	
Dans l'acétone : ++ ;	Dans l'acétone : ++ ;	
Dans l'éther : —.	Dans l'éther : —.	

De ces trois chlorures ayant la même formule, deux sont absolument identiques : l'un que nous avons préparé à partir du calomel, l'autre à partir du sublimé. Ils se différencient nettement du chlorure décrit par Komatsu.

CHAPITRE VII

REACTION DE L'ANILINE SUR LE CALOMEL

L'aniline pure décompose le calomel avec mise en liberté de mercure, dès la température ordinaire. Cette action est beaucoup plus intense à chaud. Pour l'étudier nous avons opéré de la façon suivante :

Le calomel, 20 grammes, étant placé dans un nouet et suspendu dans un ballon, recevait les vapeurs d'aniline condensées dans un réfrigérant à reflux, surmontant le tout.

Le ballon contenait 50 cm³ d'aniline, récemment distillée. Nous avons chauffé au bain de sable : les premières gouttes ont produit le noircissement du calomel. L'opération, se poursuivant, a amené un changement de couleur de l'aniline, qui, presque incolore à l'origine, est passée au grenat très foncé au bout de deux heures. Après ce temps nous avons recueilli :

a) Dans le nouet : un produit gris parsemé de globules brillants de mercure métallique et souillé de taches rouges. Le nouet avait pris une teinte grenat foncé ;

b) Dans le ballon une liqueur rouge, qui, abandonnée au repos, a laissé, par refroidissement, cristalliser un produit rouge foncé que nous avons recueilli sur un creuset filtre en verre d'Iéna à larges pores. Le récipient, contenant le liquide filtré précédem-

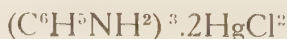
ment a été placé dans un mélange réfrigérant, glace et sel de cuisine, ce qui nous a permis de recueillir une nouvelle quantité de produit cristallisé. Nous avons fait dissoudre ce composé ainsi obtenu dans l'acétone. La solution est rouge foncé et, par refroidissement lent, il se forme des cristaux rouge grenat. Ce composé est soluble dans l'eau, très soluble dans l'acétone, soluble dans l'eau acidulée avec HCl ou NO³H, dans l'alcool et l'éther. Son point de fusion est de : 114°. Ces cristaux sont anhydres : par chauffage ils se décomposent sans émettre de vapeur d'eau.

La solution aqueuse précipite par addition d'hydrogène sulfuré, ainsi que par celle d'azotate d'argent. Nous nous trouvons en présence d'un chlorure double d'aniline et de mercure.

L'analyse nous révèle qu'il contient 48,67 % de mercure. Ce métal a été dosé de la façon suivante : le produit pulvérisé est desséché sur chlorure de calcium et sous pression réduite. Nous en avons pesé : 0 gr. 3342 qui ont été mis en solution dans 50 cm³ d'eau distillée acidulée avec 2 cm³ d'acide chlorhydrique. Un courant lent et prolongé d'hydrogène sulfuré a fourni un précipité de sulfure, qui, lavé et desséché, pèse : 0 gr. 1887, correspondant à 0 gr. 1626 de mercure, soit à 48,67 pour 100 grammes.

Le chlore dosé par pesée à l'état de chlorure d'argent se trouve dans ce composé dans la proportion de 17 %. La prise d'essai, 0 gr. 6723 dissoute dans 50 cm³ d'eau distillée additionnée de 2 cm³ d'acide azotique a donné avec la solution un précipité de chlorure d'argent, dont le poids fut, après lavage et séchage, de : 0 gr. 4624 correspondant à 0 gr. 1143 de chlore, soit un pourcentage dans l'échantillon de 17 %.

Ces résultats correspondent à une formule d'un chlorure de mercure et d'aniline dans lequel l'aniline serait unie dans la proportion de 3 molécules à 2 de bichlorure de mercure, soit :



Chiffres	calculés	trouvés
Hg %	48,70	48,67
Cl %	17,29	17,00

*
* *

Un composé de formule identique a été signalé par Hofmann (1) qui l'a obtenu en partant du mélange de solutions alcooliques d'aniline et de bichlorure de mercure.

Volanski mélangeant une solution aqueuse de sublimé à une solution alcoolique d'aniline a trouvé un chloromercurate répondant à la même formule. Nous ne pouvons toutefois l'identifier avec le chloromercurate que nous avons obtenu à partir du calomel.

D'après ces auteurs, le sublimé en effet provoque, avec l'aniline, la précipitation de cristaux blancs, qui, chauffés avec de l'eau, se colorent en jaune citron et se décomposent en dégageant l'aniline. Il ne se produit rien de pareil avec le composé obtenu à partir du calomel.

Nous avons tenté de reproduire ce dernier sel :

En ajoutant à une solution alcoolique d'aniline une solution de bichlorure de mercure, de telle façon que nous ayons trois molécules de base pour deux de sublimé, nous avons obtenu un précipité, légèrement teinté en jaune citron, peu soluble dans l'eau et dans l'éther, plus soluble dans l'alcool et dans l'acétone. Son point de fusion est de 140°.

Analysé, nous constatons qu'il renferme :

54,28 % de mercure,

et

18,93 % de chlore,

(1) HOFMANN (A.-W.), bei Gmelin.

proportions qui nous conduisent à lui attribuer la formule :



L'addition d'une solution de sublimé à une solution alcoolique en excès a conduit à la formation du même produit.

Ce sel ne correspond donc ni au composé obtenu à partir du calomel, ni aux sels signalés par Hoffmann et par Volanski.

CHAPITRE VIII

REACTION DU CHLORHYDRATE D'ANILINE SUR LE CALOMEL

La décomposition du protochlorure de mercure par le chlorhydrate d'aniline s'effectue dès la température ordinaire ; elle est beaucoup plus complète à chaud ou en présence d'acétone. La plus ou moins grande mise en liberté de mercure, et par suite, l'intensité du noircissement de la masse, en est le témoin.

Pour cette étude nous avons utilisé le dispositif déjà décrit à propos de la réaction du chlorhydrate de monobenzylamine sur le calomel. Le mélange intime de chlorhydrate d'aniline pulvérisé et de calomel, soit 3 gr. de chaque, est placé dans le creuset filtre. L'appareil monté et le ballon contenant 100 cm³ d'acétone, nous avons chauffé au bain-marie à niveau constant, de telle sorte que le thermomètre se maintienne aux environs de 50°. A cette allure les gouttes retombaient à la cadence de 2 à 3 par seconde ; le liquide condensé traversait le mélange, se chargeait de produit soluble et venait, filtré, se rassembler dans le ballon. Nous avons observé le noircissement des réactifs dès le début de l'opération, et le passage au jaune de l'acétone, primitivement incolore.

L'opération arrêtée au bout d'une heure de fonctionnement, nous avons constaté que le contenu du creuset gris noir, était parsemé de gouttelettes fines et brillantes de mercure. La solu-

tion, évaporée à siccité, laisse un résidu marron non cristallisé ; ce résidu repris par l'acétone, solvant très actif vis-à-vis de ce produit, a laissé, par évaporation lente du liquide, cristalliser de fines aiguilles enchevêtrées. Nous avons en outre constaté que le filtre sur lequel était passée la solution cétonique, a pris, par dessiccation, une teinte vineuse.

Ce composé se présente sous forme d'aiguilles marron très solubles dans l'acétone, solubles surtout à chaud, dans l'eau ; très solubles dans les acides chlorhydrique et azotique dilués.

Nous avons remarqué que l'acide chlorhydrique ajouté à une solution de ce complexe provoque à chaud, une coloration rouge ; l'acide azotique produit la même coloration dès la température ordinaire. Rapprochant ces faits de la coloration observée par abandon à l'air du filtre imprégné de la solution acétonique nous avons pensé que cette teinte était due à une oxydation du produit.

Le sel obtenu, en solution aqueuse, donne la réaction de l'aniline caractérisée par la formation de tribromoaniline. Le mercure fut caractérisé par passage d'hydrogène sulfuré et le chlore par sa précipitation au moyen de la solution de nitrate d'argent.

Le dosage de ces deux derniers éléments nous a fourni :

Pour le mercure un pourcentage de : 37,50 ;

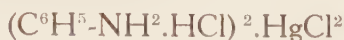
Pour le chlore un pourcentage de : 26,50.

Le mercure a été dosé dans une prise d'essai de 0 gr. 6711 qui, dissoute dans 50 cm³ d'eau acidulée avec 2 cm³ d'acide chlorhydrique a donné par passage d'acide sulfhydrique un sulfure du poids de 0 gr. 2919 après lavage et dessiccation. Le mercure contenu dans la prise d'essai était donc de : 0 gr. 2516 soit % du composé 37,50.

0 gr. 5252 sont dissous dans 50 cm³ d'eau. Après addition d'acide azotique la liqueur de nitrate d'argent à 5 % a précipité un chlorure d'argent, qui, lavé et séché, pèse : 0 gr. 5632 correspondant 0 gr. 1392 de chlore, soit % 26,50.

La formule que nous pouvons attribuer à ce composé repré-

sente deux molécules de chlorhydrate d'aniline pour une molécule de chlorure de mercure, soit :



Chiffres	calculés	trouvés
Hg %	37,73	37,50
Cl %	26,79	26,50

* *

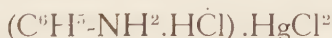
L'existence d'un chloromercurate de dianiline de formule analogue mais d'aspect différent a été signalé par Swan (1) ; il obtient ce sel par mélange d'une solution de bichlorure de mercure avec une solution concentrée de chlorhydrate d'aniline ajoutée en excès.

Ce chloromercurate se présente sous forme d'aiguilles blanches tandis que celui que nous avons obtenu est cristallisé en aiguilles brunes.

De notre côté, nous avons tenté de préparer, à partir du sublimé, un composé formé de deux molécules de chlorhydrate d'aniline associées à une molécule de bichlorure de mercure :

Le mélange d'une solution de bichlorure de mercure avec une solution concentrée de chlorhydrate d'aniline nous a donné, par concentration du liquide, un produit cristallisé marron clair, soluble dans l'eau et l'alcool très soluble dans l'acétone, peu dans l'éther. Il fond à 155°.

Analysé, il renferme 49,64 % de mercure et 25,87 % de chlore et répond à la formule :



où le bichlorure est uni, molécule à molécule, au chlorhydrate d'aniline.

Nous ne pouvons donc identifier ce chloromercurate à celui que nous avons obtenu en partant du calomel, ou au composé décrit par Swan.

(1) SWAN. *Am. Chem. Journ.*, t. 20, p. 620, 1898.

CHAPITRE IX

REACTION DE LA PYRIDINE SUR LE CALOMEL

Au contact de la pyridine, le calomel noircit immédiatement d'une manière très intense. La réaction présente les mêmes apparences que celle de l'ammoniaque sur ce sel ; toutefois l'addition d'un excès de réactif laisse un résidu uniquement composé de mercure métallique.

Deux grammes de calomel ont été mis en contact avec 20 gr. de pyridine, ajoutée peu à peu. Les premières portions du réactif ont produit un noircissement et un gonflement de la masse. L'addition continuant, le volume du résidu a diminué ; nous l'avons recueilli sur un filtre et reconnu pour être constitué par du mercure éteint ; après lavage à l'acide chlorhydrique dilué, puis à l'éther et à l'alcool, il s'est rassemblé en un globule brillant.

La pyridine provenant de cette filtration est très légèrement colorée en jaune ; elle tient en solution tout le chlore du calomel et une partie de son mercure.

Par évaporation lente ce liquide laisse déposer un produit cristallisé blanc. Le même produit se précipite par addition d'eau à la solution pyridinique. Ce précipité blanc a été recueilli, lavé au moyen d'eau distillée dans laquelle il est insoluble, puis redissous dans 20 cm³ de pyridine pure. Nous avons versé cette solu-

tion en mince filet dans une quantité d'eau telle que celle-ci se trouve toujours en excès, tandis que nous entretenons une vive agitation du liquide au moyen d'une baguette de verre. Nous avons ensuite rassemblé rapidement sur un creuset-filtre le produit précipité afin d'obtenir un lavage immédiat et rapide.

Ce composé fut ensuite desséché. Il se présente sous la forme d'aiguilles blanches, insolubles dans l'eau, solubles dans l'acétone et dans la pyridine. Les acides chlorhydrique et azotique dilués le dissolvent entièrement. Il fond à 149°.

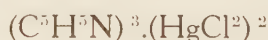
Ce sel donne la réaction du mercure et des chlorures. Abandonné à l'air libre ou placé dans le dessiccateur à acide sulfurique, sa teinte passe au blanc sale ; comme il dégage une odeur de pyridine nous pensons que cette base volatile, surtout en présence d'acide sulfurique, s'élimine en partie, et, le sel se décomposant, du mercure à un état d'extrême ténuité, lui donne cette teinte.

Nous avons analysé ce composé et avons dosé le mercure et le chlore après l'avoir réduit en poudre et desséché sur chlorure de calcium.

Le dosage du mercure a été effectué sur 0 gr. 1875 ; le produit dissous dans l'acide chlorhydrique dilué a été traité par un courant lent et prolongé d'hydrogène sulfuré. Le sulfure ainsi précipité recueilli, lavé et séché, pèse : 0 gr. 1125 correspondant à 0 gr. 09635 de mercure soit pour 100 grammes : 51,38.

Le dosage du chlore fait sur une prise d'essai de : 0 gr. 2791 a donné un poids de chlorure d'argent de 0 gr. 2039 correspondant à 0 gr. 0504 de chlore et pour 100 grammes à : 18 gr. 20.

Dans la formule :



nous avons les proportions :

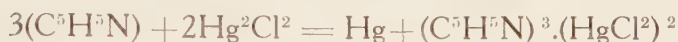
Mercure ‰ 51,38 et chlore ‰ 18,23.

Les résultats précédents ayant donné :

Mercure ‰ 51,38 et chlore ‰ 18,20.

nous pensons pouvoir attribuer cette formule au composé étudié.

La réaction serait ainsi exprimée par l'équation :



* * *

Lackowitz (1) a signalé l'existence d'un composé obtenu à partir du bichlorure et de la pyridine par mélange des solutions aqueuses de ces deux sels. La formule serait identique ; les proportions de mercure et de chlore trouvées sont extrêmement voisines.

Nous avons tenté de préparer ce composé ; une première analyse nous a donné respectivement : 52,28 de mercure et 17,08 de chlore ; au bout d'une semaine nous avons obtenu 58,14 de mercure et 20,61 de chlore. Ce composé est instable : la pyridine s'éliminant, les proportions des autres composants augmentent. D'autre part, il ne réagit pas de la même façon que le chlorure obtenu à partir du calomel. Son point de fusion est : 160°.

Le chlorure obtenu à partir :

Du calomel.

En solution acétonique : Ne précipite pas par addition d'eau ;

En solution pyridinique : Ne précipite pas par le réactif de Denigès.

Du sublimé.

En solution acétonique : Précipite par addition d'eau ;

En solution pyridinique : Précipite par le réactif de Denigès.

Ces faits ne nous permettent pas d'identifier ces deux composés.

(1) LACKOWITZ. *Monatshefte. f. Ch.*, t. 10, p. 891, 1889.

CHAPITRE X

REACTION DE LA NOVOCÁINE SUR LE CALOMEL

Nous avons constaté qu'un mélange de novocaïne et de protochlorure de mercure noircissait au contact de l'eau ; il en est de même au contact de l'acétone ; ce dernier liquide a été choisi, car il ne dissout pas la novocaïne ni le calomel, tandis qu'il entraîne en solution le complexe produit dans la réaction.

Pour étudier cette réaction nous avons opéré de la façon suivante :

Dans le creuset filtre de l'appareil, décrit à propos de la réaction du chlorhydrate de monobenzylamine sur le calomel, nous avons placé un mélange de 2 gr. de protochlorure de mercure, et de 2 gr. de novocaïne. Nous avons évité de pulvériser ce dernier sel afin de ne pas avoir une poudre fine s'opposant, par son agglomération, au passage du liquide. L'acétone, 100 cm³, est placée dans le ballon pyrex à col court. Par chauffage au bain-marie à niveau constant, l'acétone distille dans le creuset-filtre, se condense dans le réfrigérant, et, traversant le mélange des sels où elle provoque leur action réciproque, retombe, chargée du produit de la réaction, et filtrée dans le ballon.

Le chauffage a été réglé de manière à ce que le thermomètre indique une température voisine de 50° dans le creuset filtre.

Cette température est suffisante pour que l'acétone, dont le point d'ébullition est de 56° , émette les vapeurs qui, condensées, retombent du réfrigérant à reflux à la cadence de 2 à 3 gouttes par seconde.

Les premières gouttes tombées sur le mélange ont provoqué la formation de cette teinte noire caractéristique de la mise en liberté du mercure. Au bout d'une heure de fonctionnement, il ne restait dans le creuset qu'un produit gris, constitué par du chlorure mercureux n'ayant pas réagi, parsemé de gouttelettes brillantes de mercure métallique. L'acétone du ballon avait pris une teinte jaune d'or ; abandonnée au repos toute la nuit, elle a laissé cristalliser, par refroidissement, un composé d'un beau jaune. Ce fait nous indique que ce composé est plus soluble à chaud qu'à la température ordinaire dans ce solvant.

Nous avons recommencé l'opération pour obtenir de plus grandes quantités de ce produit, afin d'en faire l'étude.

Ce composé se présente sous forme de cristaux jaune d'or, lorsqu'il a été obtenu de la manière précédemment citée. Repris par l'eau à chaud, il laisse cristalliser par refroidissement lent des aiguilles beaucoup moins colorées et presque blanches. Son point de fusion est de 133° .

Sa solubilité dans les solvants usuels n'est pas très grande ; nous l'avons déterminée de la façon suivante :

Dans un large tube à essai, nous avons placé environ un gramme du composé et 5 cm^3 du solvant à essayer ; le tout a été porté à l'ébullition, puis mis au repos pendant trois jours. Au bout de ce temps, il était prélevé, au moyen d'une pipette graduée, 2 cm^3 du liquide surnageant, en ayant soin d'éviter toute agitation.

Cette solution était évaporée à l'air libre dans un verre de montre et la dessiccation était complétée dans le dessiccateur à chlorure de calcium. Le résidu pesé, puis multiplié par 50, nous a donné la solubilité pour 100 gr. du solvant.

L'eau le dissout dans la proportion de 1.021 %, l'alcool de

0,472 %, l'éther 0,01 % et l'acétone de 0,9 %. Il se dissout dans 100 gr. de benzine : 0 gr. 035 ; de sulfure de carbone : 0 gr. 40 ; de chloroforme : 0 gr. 12 et d'éther de pétrole : 0 gr. 05.

Ce composé a donc une faible solubilité à froid dans ces solvants et les plus actifs sont l'eau et l'acétone.

Nous devons noter que sa solution aqueuse est à peu près incolore et le résidu de l'évaporation n'est pas coloré ; sa solution acétonique est colorée en jaune et le résidu est également jaune.

Au point de vue chimique, nous avons reconnu dans ce complexe la présence du chlore et du mercure. L'absence d'eau de cristallisation se reconnaît lors de sa décomposition par la chaleur, qui ne fournit pas de trace de vapeur d'eau.

En solution aqueuse, ce sel donne avec la soude un léger précipité jaune et avec une goutte de solution d'iodure de potassium à 2 % un précipité rouge qui se dissout immédiatement par une nouvelle addition de réactif. Ces réactions indiquent que nous nous trouvons en présence d'un sel contenant du mercure à l'état mercurique.

Le dosage du mercure a été effectué : la proportion pour 100 grammes du composé a été trouvée de 23,97. Une prise d'essai de 0 gr. 50 a été dissoute dans 50 cm³ d'eau additionnée d'un centimètre cube d'acide chlorhydrique. Après avoir chauffé cette solution, nous l'avons traitée par un courant d'hydrogène sulfuré pendant une heure. Le sulfure rassemblé, lavé, desséché, pèse 0 gr. 139, correspondant à 0 gr. 110 de mercure, soit 23,97 %.

Sur la même quantité, 0 gr. 50 en solution dans 50 cm³ d'eau additionnée d'acide azotique, la liqueur argentique précipite un chlorure qui, recueilli, lavé et desséché, pèse 0 gr. 342, correspondant à 0 gr. 0846 de chlore, soit à 16,93 %.

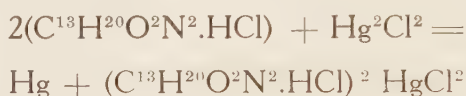
Ces résultats correspondent à une formule dans laquelle deux

molécules de novocaïne seraient unies à une molécule de chlorure mercurique, soit :



Chiffres	calculés	trouvés
Hg %	24,50	23,97
Cl %	17,40	16,93

La réaction peut s'exprimer par l'équation :



Partant d'un sel mercurieux insoluble, le calomel, nous avons ainsi obtenu un sel mercurique soluble : chloromercurate de diparaaminobenzoate de diéthylaminoéthanol.

* * *

Nous avons essayé de préparer ce même chloromercurate en partant du sublimé :

Le poids moléculaire de la novocaïne étant très voisin du poids du sublimé, nous avons mélangé des solutions contenant 4 grammes de novocaïne et 2 grammes de sublimé, soit : 2 molécules du premier sel pour une du second. Il s'est précipité un corps blanc cristallisé que nous avons recueilli, séché et pesé, soit 5 gr. 2229. Abandonné à l'air, sa teinte change et passe superficiellement au jaune pâle. De même sa solution acétonique laisse cristalliser un composé qui devient jaune et qui, redissous dans ce même solvant, donne une solution jaune.

Le mercure, dosé comme précédemment, entre dans ce composé dans la proportion de 26,5 % et le chlore de 17,6 %.

Ce chloromercurate ne répond pas à la même formule que celle que nous avons obtenue en partant du calomel et ne peut être identifié à lui.

CHAPITRE XI

REACTION DU CHLORHYDRATE DE COCAINE SUR LE CALOMEL

Les remarques faites sur l'incompatibilité du calomel avec le chlorhydrate de cocaïne sont fort nombreuses. Pour ne citer que les principaux auteurs, nous trouvons dans l'ordre chronologique Schell, Proelss, Schneider et Guyot. Ce dernier a constaté que le noircissement du mélange ne s'effectuait pas en l'absence d'eau et que ce noircissement était dû à une mise en liberté de mercure, mercure mis en évidence non sous forme métallique, mais par sa réaction très sensible sur l'azotate d'argent ammoniacal. Schneider, après avoir fait la même constatation, quant à la mise en liberté de mercure, va plus loin et signale que, dans la solution surnageant le produit noir, on peut caractériser le mercure, qui donne un précipité jaune avec la soude et un précipité d'iodomercurate, soluble dans un excès de réactif, avec une solution d'iodure de potassium.

Etudiant cette réaction, nous avons fait la même constatation et avons cherché à isoler le produit de la réaction pour l'analyser.

Nous nous sommes servi d'acétone : 30 cm³ de ce liquide, versé sur un mélange de 5 grammes de calomel, et 3 grammes de chlorhydrate de cocaïne l'ont immédiatement noirci. Après

agitation, nous avons jeté le tout sur un filtre : ce filtre a retenu un mélange de calomel non attaqué et de mercure très divisé, mais que la trituration avec une baguette de verre agglomère en petits globules brillants. D'autre part, le filtrat est abandonné à l'air libre par évaporation lente. Il est resté un résidu, incolore, vitreux et non cristallisé ; ce résidu se montre peu soluble dans l'eau froide, mais si nous chauffons, nous le voyons, aux environs de 30° , se l'acquiescer, puis se dissoudre totalement à chaud.

Le refroidissement de cette solution provoque la formation d'un trouble dû à un produit microcristallin, tandis qu'à la surface du liquide des cristaux se sont formés lentement.

Recueilli, ce dernier produit se présente sous forme de cristaux lamellaires, incolores ; très peu soluble dans l'eau froide, beaucoup plus à chaud, soluble dans l'acétone et les acides dilués.

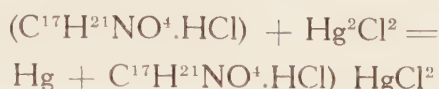
Au point de vue chimique, nous avons caractérisé le chlore et le mercure, ce dernier à l'état mercurique : il se précipite sous forme d'oxyde jaune par addition de soude, sous forme de sulfure noir par passage dans sa solution d'acide sulfhydrique et à l'état d'iodomercurate soluble dans un excès de réactif par l'iodure de potassium.

La proportion de mercure dans ce composé est de 33,43 %. Nous avons pesé, après dessiccation, 0 gr. 2573 du composé, quantité que nous avons fait dissoudre dans l'acide chlorhydrique à 5 %. Dans cette solution chaude, un courant lent d'hydrogène sulfuré précipite le mercure sous forme de sulfure du poids de 0 gr. 0998, correspondant à 0 gr. 086 de mercure, soit % : 33,43.

Le chlore s'y trouve en proportion de 17,37 % : la prise d'essai 0 gr. 3164 dissoute dans l'acide azotique à 5 % est traitée par la solution d'azotate d'argent. Il se précipite un chlorure d'argent du poids de : 0 gr. 2228, contenant 0 gr. 0549 de chlore ou % : 17,37.

La formule qui correspond à ces chiffres exprime qu'une mo-

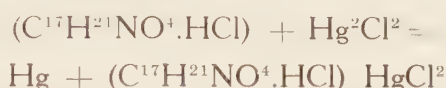
lécule de cocaïne est unie à une molécule de bichlorure de mercure, soit :



Les chiffres trouvés sont très voisins des chiffres théoriques :

Chiffres	calculés	trouvés
Cl	17,44	17,37
Hg	33,43	33,43

La réaction peut s'exprimer par l'équation :



*
* * *

Le composé que nous avons obtenu par addition à une solution de chlorhydrate de cocaïne d'une solution de sublimé se présente sous forme d'un précipité blanc, cristallin, peu soluble dans l'eau, soluble dans l'acétone.

Les dosages du mercure et du chlore nous ont fourni les chiffres suivants :

33,20 % de mercure,
17,32 % de chlore

Ces résultats nous permettent d'attribuer à ce dernier corps la même formule qu'au composé obtenu à partir du calomel. Ayant, en outre, semblables caractéristiques d'aspect et de solubilité, ils peuvent être identifiés l'un à l'autre.

CONCLUSION

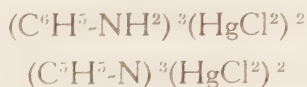
Une étude complète des incompatibilités du calomel aurait entraîné le passage en revue d'une très grande quantité de composés.

Notre but a été plus modeste : prenant quelques exemples qui nous ont paru caractéristiques, nous avons tenté de montrer que, dans cette décomposition du calomel, il se produit une mise en liberté de mercure, tandis que le chlorure mercurique provenant de ce dédoublement entre en combinaison sous forme de chloromercurate, dont nous avons pu établir la formule pour quelques cas.

En considérant les formules attribuées à ces chloromercurates, nous pouvons faire les remarques suivantes :

L'ammoniaque et le chlorure d'ammonium occupent une place à part.

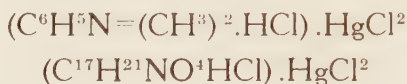
Les bases dont l'action sur le calomel a été étudiée, l'aniline et la pyridine, s'unissent dans la proportion de trois molécules à deux molécules de chlorure mercurique :



Les chlorhydrates d'amines primaires ou de corps possédant une fonction amine primaire telle que la novocaïne, donnent naissance à un chloromercurate formé par l'union de deux molécules de ce chlorhydrate pour une de chlorure mercurique :



Les chlorhydrates d'amine tertiaire ou de composé possédant une fonction amine tertiaire telle que la cocaïne conduisent à la formation d'un chloromercurate où le chlorure mercurique est uni molécule à molécule au chlorhydrate d'amine :



Cette décomposition du calomel a lieu, plus ou moins intense, avec la plupart des composés possédant de l'azote dans leur molécule : ammoniacque, amines, alcaloïdes, en exceptant les alcaloïdes dérivés de la purine (caféine, théobromine).

L'alcalinité du réactif paraît influencer l'intensité de cette réaction. Elle va en décroissant de l'ammoniacque aux alcaloïdes, en passant par les amines primaires et la pyridine.

Il est tout à fait remarquable que, parmi les sels d'alcaloïdes, seuls les chlorhydrates décomposent le calomel. Les autres sels sont sans action à chaud comme à froid.

APPENDICE

Les remarques faites précédemment nous ont suggéré l'idée qu'il fallait peut-être chercher là le mode d'absorption du calomel par l'organisme.

Malgré les nombreux travaux entrepris sur ce sujet, la question reste entière de savoir sous quelle forme le chlorure mercurieux est absorbé par l'économie. Les auteurs se sont surtout attachés à étudier la transformation du calomel en sublimé sous l'influence des chlorures alcalins, pensant que ce sel se décomposait dans l'estomac.

Il nous paraît difficile, et c'est là l'opinion de la plupart des savants, que cette attaque se fasse par les chlorures alcalins, en milieu acide et à la température du corps humain.

Une autre hypothèse se présente à l'esprit : le calomel arrivant dans l'intestin rencontre un milieu qui, d'acide, est passé à l'alcalinité sous l'influence du suc intestinal et de la bile. Il y rencontre là des acides aminés, ou mieux des sels de soude de ces acides. A ce contact, son dédoublement donnerait lieu à la formation de chloromercurates solubles et libérerait du mercure à l'état d'extrême division, susceptible, sous cette forme, de passer dans l'économie.

Cette hypothèse, quoique hardie, n'est pas invraisemblable. Nous avons effectué l'expérience suivante : une solution concentrée de glyocolle, le plus simple des acides aminés, mélangée au protochlorure de mercure, ne le décompose pas à la température de 40° quelle que soit la concentration. Il n'en est pas de même si la fonction acide du glyocolle est saturée : en solu-

tion, même diluée, ce composé provoque le noircissement du chlorure mercurieux dès la température ordinaire. Nous avons neutralisé la fonction acide en additionnant de carbonate de chaux la solution concentrée de glycocolle. La réaction a été amorcée en chauffant légèrement et le gaz carbonique s'est dégagé régulièrement jusqu'à neutralisation. La solution filtrée avait une très légère réaction alcaline à la phtaléine.

Le calomel décomposé par cette solution se trouve dans des conditions identiques à celles qu'il rencontre dans l'intestin au contact des sels alcalins d'acides aminés.

Il reste à élucider si le phénomène observé *in vitro* se produit aussi *in vivo*.

BIBLIOGRAPHIE

- BARFOED (C.). — Verhalten der Quecksilberoxydulsalze gegen Ammoniak. *Journ. f. prakt. Ch.*, t. 39, p. 201-230, 1889.
- BOUGAULT (J.). — Action de quelques bases organiques et de leur chlorhydrate sur le calomel. *Bull. Académie de Médecine* [3], t. 102, p. 234, 1929.
- CATTELAÏN (E.). — Note sur les creusets-filtres et tubes-filtrants en verre d'Iéna, *J. P. C.* [8], t. 8, p. 549, 1928.
- CATTELAÏN (E.). — Sur la méthode de Vanino et Treubert pour le dosage gravimétrique des sels mercuriques à l'état de chlorure mercurieux. (*Ann. Chim. anal.*, [2], t. 12, p. 257 ; 1930.)
- DRUCE. — The action of ammonium hydrate upon mercurous chlorid. *Chemical News*, t. 123, p. 153, 1921.
The interaction of ammonium hydrate and mercurous bromide. *Chemical News*, t. 126, p. 225, 1923.
- FRANÇOIS. — Action de l'ammoniaque sur l'iodure mercurieux. *J. P. C.*, [6], t. 5, p. 388, 1897.
- GEWECKE (J.). — Über die Zersetzung des Quecksilberchlorürs durch Alkalichloridlösungen. *Zeits. f. Physik, Ch.*, t. 43, p. 684, 1903.

- GUYOT (R.). — Cocaïne et calomel. Incompatibilité. *Bull. Soc. de Pharmacie de Bordeaux*, t. 43, p. 273, 1903
- HENNEL. — *Quart. J. Sc.*, t. 18, p. 295, 1825.
- HOFMANN (A.-W.). — Bei Gmelin.
- KOMATSU (S.). — Memoirs College Sc. Engng., *Kyoto Univers.*, t. 3, p. 378, 1912.
- LACKOWITZ. — *Monatshefte f. Ch.*, t. 10, p. 891, 1889.
- LAROQUE. — Faits pour servir à l'histoire des chlorures alcalins sur le protochlorure de mercure. *J. P. C.*, t. 4, p. 9, 1843.
- LEEDS (R.). — Upon the Compounds of the Aromatic Bases with Metallic Salts, with a Note upon Thiocarbanilide *J. Am. Chem. Soc.*, t. 3, p. 150, 1881.
- LEPAGE. — Sur la transformation du calomel en sublimé sous l'influence des chlorures alcalins. *Journ. de Ch. méd.*, [2], t. 8, p. 606, 1842.
- MARTIUS (Th.). — Ueber Bereitung des Calomels auf nassen Wege. *Liebigs Ann.*, t. 9, p. 199, 1834.
- MIAHLE (M.). — Sur la transformation du calomel en sublimé corrosif. *J. Ph.*, [2], t. 26, p. 108, 1840.
- PATEIN. — Etude expérimentale de l'action de l'acide chlorhydrique et des chlorures alcalins sur le calomel *in vitro* et dans le tube digestif. *J. P. C.*, [7] t. 9, p. 49 et 109, 1914.
- PETTENKOFER. — Die Zersetzung des versüßten Quecksilbers (Mercurius dulcis) salsäure Neutralsalze und das Verhalten desselben zu einigen andern Salzen. *Rep. für Pharm.*, t. 3, p. 31, 1817.

- PFAFF (J.). — *Chem. Ph. Schweig*, t. 45, p. 100, 1825.
- PROELSS (H.). — Ueber den Nachweis von Kokain. *Apotheker Zeitung*, t. 16, p. 779, 1901.
- SAHA (H.) et CHOUDHURI (K. N.). — Action de l'ammoniac sur le chlorure mercurieux. *Zeits. anorg. Chem.*, t. 67, p. 357, 1910.
- SCHELL (E.). — Sur une propriété remarquable du chlorhydrate de cocaïne. *Journal de Pharmacie d'Alsace-Lorraine*, t. 18, p. 8, 1891.
- SCHNEIDER. — Sur l'action des sels de cocaïne et de pilocarpine sur le calomel. *Zeits. anal. Chem.*, t. 42, p. 200, 1903.
- SEN (J.). — *Zeits. anorg. Chem.*, t. 33, p. 205, 1903.
- SIMON. — Ueber das Verhalten des Quecksilberchlorürs und Quecksilberchlorids zu einigen Salzen u. organischen Stoffen. *Rep. für Pharm.*, t. 52, p. 145, 1835.
- SWAN — *Am. Chem. J.*, t. 20, 1898.
- VANINO et TREUBERT. — Zur Quantativen Bestimmung der Quecksilberoxydsalze. *D. ch. G.*, t. 31, p. 1999-2003, 1897.
- VOLANSKI. — Chlorhydrates chloromercurates et chloromercurates de quelques sels organiques. *Dissert.*, Bern. 1897.
- W.L. — Eine neue Reaktion des Cocainum hydrochloricum. *Zeits. anal. Chem.*, t. 30, p. 264, 1891.
- ZILGIEN (H.). — Transformation du calomel en sels solubles de mercure dans les milieux digestifs. *C. R.*, t. 156, p. 1863, 1913.

Vu, bon à imprimer :
Le Président de la Thèse,
BOUGAULT.

Vu :
Le Doyen de la Faculté,
RADAIS.

Vu et permis d'imprimer :
Le Recteur de l'Académie de Paris,
S. CHARLÉTY

PARIS
Société de l'Impr. Nouvelle
77, Avenue d'Italie
